

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-112697

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)6月19日

C 30 B 29/04

6542-4G

// C 01 B 25/00

6542-4G

7344-4G

審査請求 有 発明の数 2 (全4頁)

⑥ 発明の名称 ダイヤモンドの光化学的堆積合成方法およびその装置

⑦ 特 願 昭58-217374

⑧ 出 願 昭58(1983)11月18日

⑨ 発 明 者 佐 藤 卓 蔵 茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号 電子技術総合研究所内

⑩ 発 明 者 笠 松 充 男 茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号 電子技術総合研究所内

⑪ 発 明 者 宮 崎 健 創 茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号 電子技術総合研究所内

⑫ 出 願 人 工業技術院長

⑬ 指定代理人 工業技術院 電子技術総合研究所長

明 細 書

1. 発明の名称

ダイヤモンドの光化学的堆積合成方法およびその装置

2. 特許請求の範囲

(1) 炭化水素系の反応ガスに高出力紫外光を照射することにより、前記反応ガスを分解させるとともに、加熱した基板上に前記反応ガスの分解により遊離した炭素原子を堆積させてダイヤモンド結晶および薄膜を成長させることを特徴とするダイヤモンドの光化学堆積合成方法。

(2) 高出力紫外光発生装置と、この高出力紫外光発生装置からの高出力紫外光を集光レンズを介して導入し内部の基板上に照射させる反応器と、前記基板を加熱するヒータと、前記反応器に反応ガスを供給する反応ガス供給装置と、前記反応器内の反応ガスを排気するガス排気装置とを備えたことを特徴とするダイヤモンドの光化学的堆積合成装置。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

この発明は、ダイヤモンドの光化学的堆積合成方法およびその装置に関するものである。

(従来技術)

切削工具などに利用されている人工ダイヤモンドは、黒鉛を超高圧高温状態にすることによつて合成し、製造されている。

最近では、カーボンや炭化水素ガス中の放電により生成される炭素イオンを利用するイオンビーム堆積合成方法や、高熱状態で熱化学的に炭化水素の化学結合を解離することにより生成される炭素原子を利用する熱化学的堆積合成方法により、ダイヤモンドの結晶合成の実験が行われている。後者の熱化学的堆積合成方法の高熱源としては、高熱タンダステン・フィラメントや長波長レーザ光を集光した高熱基板が用いられている。

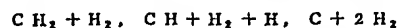
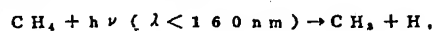
上述のように、ダイヤモンドを合成する方法としては、大別して、超高圧高温下での合成方法、イオンビーム堆積による合成方法、熱化学的堆積による合成方法がある。しかし、超高圧高温合成

方法においては超高压発生装置を必要とし、その装置が大型になるなどの欠点があつた。この超高压高温合成方法に比較して、イオンビーム堆積合成方法と熱化学的堆積合成方法では、低圧状態でダイヤモンド結晶が合成できるという利点がある。しかし、イオンビーム堆積合成方法では放電により炭素イオンのみならず他原子のイオンも発生するので不純物が形成される可能性があり、また熱化学的堆積合成方法で炭化水素分子を熱化学的に分解するので炭素原子の生成効率が劣るといふ欠点があるとともに、この両方法では炭素イオンあるいは炭素原子を局所的に集中させることは困難であるので、ダイヤモンド結晶の成長速度が遅いという欠点があつた。

#### (発明の目的)

この発明は、上記の欠点を解消するためになされたもので、低圧低温状態で、しかも成長速度が遅いダイヤモンド結晶および薄膜の合成が可能な方法と装置とを提供することを主目的にしたものである。

この光の1光子の量子エネルギーは、 $h\nu = hc/\lambda$ で表わされる。ここで、 $h$ はプランク定数である。例えば、波長300 nmの光子エネルギーは95 kcal/mol、波長200 nmの光子エネルギーは143 kcal/mol、波長100 nmの光子エネルギーは286 kcal/molである。そこで、炭化水素分子のメタン $CH_4$ はC-H枝から構成されているので、C-H枝の化学結合エネルギー98 kcal/molより大きい光子エネルギーを持つ光、すなわち、約300 nmより短波長の光を照射してやると、C-H枝を切断しメタンを分解することができるということになるが、メタンの光吸収帯が160 nm以下にあるので、160 nmより短い波長の光をメタンに照射すると最も効率よくメタンを分解でき、炭素原子を遊離することができる。すなわち、次の過程により炭素原子を遊離させることができる。



このようにメタンの光分解には波長が160 nm

#### (発明の実施例)

まず、この発明の原理の概略を説明する。

この発明は、紫外光および真空紫外光照射により炭化水素分子の解離を誘起し、その際遊離する炭素原子を基板上に堆積させダイヤモンド結晶を合成するものである。原理は次のとおりである。

炭化水素分子は炭素原子Cと水素分子Hとから構成されており、C-H結合枝、C-C結合枝、C=C結合枝、C≡C結合枝から成っている。これらの結合枝の化学結合エネルギーは、C-H枝で98 kcal/mol、C-C枝で80 kcal/mol、C=C枝で145 kcal/mol、C≡C枝で198 kcal/molである。これらの結合枝の化学結合エネルギーより大きいエネルギーを持つ高エネルギー粒子を照射すると、結合枝を切断することができ、炭素原子を炭化水素分子から分離させることができる。このような高エネルギー粒子としては、光子、高速イオン、高速電子などが挙げられる。

ここで光子の持つエネルギーについて記す。

光の周波数を $\nu$ 、波長を $\lambda$ 、光速を $c$ とすると、

より短い光を照射すれば良いのであるが、光分解により遊離した炭素原子を堆積させダイヤモンド結晶を合成しようという場合には、結晶の成長速度を上げるために高出力光源を用い、しかもレンズで基板上に光を集光するのが望ましい。波長が160 nm以下の高出力真空紫外光源としては、フッ素 $F_2$ レーザー(波長157 nm)やアルゴン $Ar_2$ エキシマレーザー(波長126 nm)などがある。そして、波長が160 nm以下のレーザーは1光子吸収過程によるメタンの光分解の場合に使用されるが、2光子吸収過程による光分解の場合を考えると、波長が320 nmより短い光を照射することによつてもメタンの光分解が可能となる。波長が320 nmより短い高出力真空紫外光源としては、キセノン塩素 $XeCl$ エキシマレーザー(波長308 nm)、クリプトンフッ素 $KrF$ エキシマレーザー(波長249 nm)、アルゴンフッ素 $ArF$ エキシマレーザー(波長193 nm)など数多く存在する。

上記のように、ダイヤモンド結晶を合成するた

めに、炭化水素を分解し遊離炭素原子を生成する方法として従来は熱化学的方法がとられていたが、この発明においては、炭化水素を構成している結合枝の化学結合エネルギーよりも大きい光量子エネルギーを持つ光を照射することによつて炭化水素の結合枝を解離させ、炭素原子を遊離させることができる、ということに注目したもので、この発明の光化学的堆積合成方法は、従来の熱化学的堆積合成方法に比較して、分子そのものに作用する直接プロセスであるとともに、低圧低温プロセスであるので省エネルギー的である。

このような光化学的堆積合成によるダイヤモンド合成方法は、メタンのみならず他のパラフィン系炭化水素  $C_nH_{2n+2}$  に対しても同様な原理が適用できる。また、二重結合  $C=C$  枝を持つ炭化水素の1つであるエチレン  $H_2C=CH_2$  の光吸収帯は  $210\text{ nm}$  以下にあり、 $C=C$  枝は波長  $197\text{ nm}$  以下の光照射で解離される。従つて、光源としてアルゴンフッ素  $ArF$  エキシマレーザ(波長  $193\text{ nm}$ )を用いると、1光子吸収過程でエチ

レンを光分解することができる。

次に、上記の原理によつて光化学的堆積合成装置を図面により説明する。

図面はこの発明の一実施例を示すもので、公知の高出力紫外光発生装置1から放射される紫外および真空紫外域の高出力光、特にレーザ光あるいはコヒーレント光を反射鏡2と集光レンズ3を通して、反応器4の中に設置された基板5の上に窓10を介して集光する。炭化水素、あるいは炭化水素と水素の混合ガスは反応ガス供給装置8から反応器4へ供給される。紫外光および真空紫外光で炭化水素は光分解され、その際遊離した炭素原子は基板5上に堆積し、基板5上でダイヤモンド結晶が成長する。基板5上で成長するダイヤモンド結晶の品質や成長速度などは基板温度に依存するので、基板温度を最適化するために加熱用のヒータ6を基板5の下に設置する。ヒータ6の温度は温度コントローラ7で制御する。使用後の反応ガスは、ガス排気装置9により排気する。

(発明の効果)

以上説明したようにこの発明は、炭化水素の反応ガスに高出力紫外光を基板上に照射することにより反応ガスを分解させるとともに、加熱した基板上に前記反応ガスの分解により遊離した炭素原子を堆積させてダイヤモンド結晶を成長させるようにしたので、従来の熱化学的堆積合成に比べて低圧、低温の工程で、かつ、成長速度が速いためエネルギーの消費が少なく、製造コストが低減できる利点を有する。また、この発明による装置は集光レンズを介して基板上に高出力紫外光を集中的に照射させる構成であるため、高効率で基板上に結晶を合成できる利点があるとともに、光源として大出力エキシマレーザを用いることにより大型結晶の育成も可能となる。さらにこの装置は構成が簡単で製作も容易であるので、非常に安価である。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面はこの発明の一実施例を示す概略構成図である。

図中、1は高出力紫外光発生装置、2は反射鏡、

3は集光レンズ、4は反応器、5は基板、6はヒータ、7は温度コントローラ、8は反応ガス供給装置、9はガス排気装置、10は窓である。

指定代理人 電子技術総合研究所長 等々力



